

BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 20 janvier 1970, à 16 h 30 mn.
Date de la décision de délivrance..... 16 novembre 1970.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — « Listes » n° 43 du 27-11-1970.

(51) Classification internationale (Int. Cl.).... **A 23 I 3/00//C 12 h 1/00.**
(71) Déposant : Société dite : FOSTER D. SNELL, INC., résidant aux États-Unis
d'Amérique.

Mandataire : Harlé & Léchopiez.

(54) **Procédé de conservation et de stabilisation de la saveur des aliments et
des boissons.**

(72) Invention :

(33) (32) (31) **Priorité conventionnelle : Demande de brevet déposée aux États-Unis
d'Amérique le 7 mars 1969, n° 805.347 au nom de Robert Jacob
Bouthilet.**

Il est bien connu que dans un fruit mûrissant il se produit un net changement du potentiel redox. On a par exemple observé que le potentiel redox de grains de raisin tombe de 560 mV à 331 mV au cours du stade final de la maturation. Quelle que puisse
5 être la nature chimique de cette transformation, le changement des propriétés organoleptiques qui en résulte est considérable. Il semble qu'aujourd'hui le produit alimentaire le plus sensible du point de vue de la saveur et le plus sévèrement contrôlé dans la fabrication soit le vin de table. Comme le vin de table est
10 consommé principalement pour sa valeur hédonistique seule, la raison d'un strict contrôle de la saveur apparaît comme évidente. Bien que la plupart des autres aliments et boissons aient une valeur fonctionnelle et nutritive, la conservation et le contrôle de leur saveur sont également fréquemment souhaitables et parfois
15 impérieux.

On sait déjà beaucoup de choses sur la conservation et le contrôle de la saveur dans les aliments et dans les boissons. De nombreux vignerons traditionnels prétendent que le rôle joué par le bouchon est multiple; non seulement le liège garde le liquide
20 dans le récipient, mais encore il permet l'entrée d'une quantité limitée d'oxygène atmosphérique pour compenser les tendances réductrices et réduire ainsi au minimum la formation de mercaptans; le liège permet à la moisissure de se développer au travers de la fermeture et fournit ainsi un stabilisant pour absorber l'excès
25 d'oxygène qui autrement favoriserait le développement des bactéries acétiques; les polyphénols qui se trouvent dans le liège jouent le rôle d'un couple redox et la cire qu'il contient est supposée jouer un rôle important dans l'estérification du contenu.

Dans la fabrication des vins blancs et de la bière, qui par
30 leur nature sont fabriqués et traités dans des récipients clos, l'influence de la lumière ultra-violette pose un problème constant. Il se produit un effet de rayonnement qui, de l'opinion de certains experts, est le même que l'effet des rayons X ou de l'irradiation gamma sur d'autres produits alimentaires lorsqu'on mesure les va-
35 leurs du rH, il devient intéressant de remarquer qu'en règle générale le vin est d'autant moins intéressant que la valeur du rH est au delà d'un certain point plus faible. Ceci est, à vrai dire la raison pour laquelle on utilise des bouteilles en verre teinté, qui possèdent la propriété d'éliminer par filtration la lumière ultra-
40 violette, responsable de la dégradation de la qualité du vin. Il

est intéressant de remarquer que des bouteilles transparentes sont utilisées traditionnellement uniquement pour des vins rouges dans lesquels on trouve une substance tampon fortement réductrice, comme les anthocyanines.

- 5 C'est un fait notoire que, au cours de la stérilisation des matières alimentaires par irradiation, il se manifeste des phénomènes fortement réducteurs qui ont pour conséquence la formation d'hydrogène gazeux. Il est par contre nécessaire, dans bien des produits, qu'il y ait une quantité donnée d'oxygène dans l'espace vide du récipient, que ce soit pour l'affinage ou pour d'autres raisons. Il est par exemple nécessaire d'aérer du jus d'orange reconstitué, avant de le consommer, pour lui conférer des propriétés organoleptiques intéressantes. A ce point de vue, la fabrication de membranes de verre et de matières plastiques, perméables ou sélectives pour certains gaz, est devenue un des beaux arts. On peut citer comme exemples de telles membranes des membranes de verre qui sont perméables à l'hydrogène, et des membranes de polyéthylène, qui sont perméables à l'oxygène.

- 15 Il est connu qu'un facteur déterminant intervenant dans certaines saveurs réside dans la présence ou l'absence de certaines substances ou souvent de gaz. On a démontré, comme dans le cas de certains revêtements de bidons, dans lesquels est incorporé de l'oxyde de zinc (dans l'émail C), que l'on peut ajouter des additifs chimiques aux matières plastiques pour agir sur l'odeur.
- 20 Le charbon activé est également bien connu pour son aptitude à absorber les odeurs. Il possède l'intéressante propriété d'être à même d'atteindre une saturation totale en ce qui concerne un produit, et cependant d'avoir des points d'adsorption libres pour d'autres substances. Par exemple, du charbon activé peut être
- 30 complètement saturé d'éthanol après quoi, quelle que soit la quantité de vapeurs renfermant de l'éthanol à la concentration primitive que l'on fasse passer au travers du charbon activé, il n'absorbe plus d'éthanol. Lorsque par exemple on ajoute de l'acétaldéhyde ou bien lorsqu'elle remplace une partie de l'éthanol, le
- 35 charbon activé absorbe le nouvel élément constitutif. D'une manière analogue, lorsque du charbon activé est totalement saturé d'anhydride carbonique et d'éthanol, ce charbon activé peut encore absorber de l'acide caprique, de l'acide valérique ou leurs esters volatils.

- 40 En ce qui concerne l'application du potentiel redox au

contrôle de la saveur et de l'arôme des vins, le phénomène du vieillissement est souvent considéré comme étant un simple facteur d'équilibrage du potentiel redox. L'importance de la présence du cuivre et du fer dans les vins, comme facteurs exerçant une
5 influence sur le système du potentiel redox, a été reconnue, tout comme l'influence d'autres constituants minéraux dans d'autres matières alimentaires.

On a admis chez les fabricants de vins, qu'en abaissant le potentiel redox on diminue la vitesse de la fermentation c'est
10 évidemment un effet physiologique qui est certainement perceptible au goût.

La présente invention a pour buts :

- de conserver et de stabiliser la saveur des produits alimentaires et des boissons, dans lesquels la dégradation de la saveur est due à des variations du potentiel redox des gaz de l'espace libre,
15

- de procurer pour les produits alimentaires et pour les boissons un emballage qui établisse un système tampon de potentiel redox stable, c'est-à-dire un système dans lequel le potentiel redox reste constant en dépit de réactions chimiques mineures dans les produits alimentaires ou les boissons emballés,
20

- de placer le stabilisant du potentiel redox d'une manière telle qu'il puisse s'établir seulement un contact intermittent entre le stabilisant et les produits alimentaires ou les boissons se trouvant dans le récipient,
25

- d'introduire un stabilisant du potentiel redox dans la partie supérieure de l'emballage, qui établisse et maintienne dans l'espace libre le potentiel redox désiré pour le gaz,

- de montrer qu'il est possible d'incorporer divers charbons actifs, diverses suspensions fines de métaux, ou d'autres composés chimiques dans la matière plastique pour faire partie du récipient ou de la fermeture, dans le but de stabiliser la saveur des produits alimentaires ou de boissons, sans contaminer ces dernières.
30

La présente invention concerne la conservation et la stabilisation de la saveur et de l'arôme des produits alimentaires et des boissons, en conservant ces produits alimentaires et ces boissons en présence d'un stabilisant du potentiel redox, de telle sorte que ce potentiel ne varie pas au cours du stockage, mais
40 reste à peu près à la même valeur optimale. Plus particulièrement,

l'invention vise l'utilisation d'un procédé pour agir sur la saveur et sur l'arôme des produits alimentaires et des boissons, dans lesquels la dégradation de la saveur et de l'arôme sont en relation avec des changements de leur potentiel redox. Les dispositifs que l'on a en vue dans la présente invention pour agir sur le potentiel redox comprennent des métaux, des résines échangeuses d'ions et du charbon activé traité.

L'invention est applicable à des produits alimentaires et à des boissons dans lesquels la saveur varie avec des changements de leur potentiel redox. La détermination de l'applicabilité de l'invention à une matière alimentaire ou à une boisson déterminée est réalisée en mesurant son potentiel redox lorsque sa saveur est agréable au goût et lorsqu'elle est désagréable. Lorsqu'une corrélation entre le potentiel redox et la saveur d'une matière alimentaire ou d'une boisson déterminées a été établie, on détermine au choix un potentiel optimal du redox en le mesurant lorsque la saveur est la plus agréable au goût. Une fois ceci réalisé, on choisit expérimentalement un procédé spécifique pour régler le potentiel redox. Ce procédé spécifique doit avoir la propriété de régler et de maintenir à une valeur correspondant à une saveur agréable au goût le potentiel redox de la matière alimentaire ou de la boisson considérées.

Des variations du potentiel redox d'une matière alimentaire ou d'une boisson, qui exercent une influence directe sur leur saveur ou sur leur arôme, sont dues à des réactions chimiques qui se produisent continuellement dans la boisson ou dans les produits alimentaires. Les variations du potentiel redox peuvent être dues à la formation d'un composé dans la matière alimentaire ou dans la boisson, ou d'un gaz piquant qui s'accumule dans l'espace libre d'un récipient de stockage. Les variations du potentiel redox peuvent être également dues à ce qu'un gaz filtre au travers des parois du récipient de stockage et ensuite réagit avec quelque chose dans ce dernier, pour former une substance qui peut être agréable ou désagréable au palais.

Dans le cas d'un produit alimentaire ou d'une boisson qui nécessitent la présence d'un gaz pour maintenir leur potentiel redox environ à sa valeur optimale, c'est-à-dire lorsque la présence d'un gaz est nécessaire pour conférer à la matière alimentaire ou à la boisson les propriétés organoleptiques souhaitables, le récipient de stockage, ou une partie quelconque de celui-ci,

peuvent être faits en un matériau qui soit sélectivement perméable au gaz considéré. Comme exemples de ces matériaux, il y a, ainsi qu'on l'a indiqué plus haut, des membranes de verre qui sont perméables à l'hydrogène, des membranes de polyéthylène qui sont perméables à l'oxygène, etc.

On peut utilement agir sur le potentiel redox à l'aide de métaux tels que le cuivre, l'argent, l'étain, le fer et le zinc; et de résines échangeuses d'ions comme une résine échangeuse d'ions imprégnée d'ions ferriques, ferreux ou cupriques complexes, de résines échangeuses d'anions sous la forme SO_2 , de résines échangeuses du type des copolymères du styrène, de résines échangeuses d'ions adsorbantes, de résines échangeuses d'électrons etc. Dans le cas de matières alimentaires ou de boissons soumises à l'action de la lumière du soleil ou d'autres radiations nuisibles, on peut utiliser un métal dans le récipient ou dans le matériau du récipient, dans le but de compenser l'activité réductrice de la lumière solaire ou des radiations nuisibles. On peut, d'une manière analogue, faire appel à une résine échangeuse d'électrons dans l'espace vide, de manière à maintenir l'espace vide de l'emballage à l'état oxydant, en empêchant ainsi qu'il se forme des mercaptans par réductions d'autres formes du soufre; ou bien on peut utiliser une résine échangeuse d'électrons sous forme réduite, pour maintenir un état réducteur dans l'espace vide. Dans l'emballage de boissons auxquelles il n'a pas été ajouté d'agent réducteur et auxquelles il n'est pas nécessaire d'en ajouter, on peut recourir à une résine échangeuse d'ions sous forme sulfureuse comme réducteur non dissous, pour empêcher l'oxydation. Souvent, le premier effet d'un changement de potentiel redox consiste en un changement de la couleur d'un produit alimentaire. De fait, la couleur d'une matière alimentaire peut fréquemment jouer le rôle d'une indication de sa saveur ou de ce qu'elle est agréable au goût. Un tel changement de couleur est utilisé pour suivre le processus d'oxydation amorcé utilisé dans la fabrication du xérès ou dans la maturation du café. Ces substances sont susceptibles d'exercer une influence sur le potentiel redox d'une matière alimentaire ou d'une boisson, et par conséquent sur sa saveur ou sur son arôme, en se combinant avec la substance indésirable présente dans le récipient de stockage, pour former un produit qui est neutre ou agréable au palais.

Ainsi qu'on l'a fait remarquer dans ce qui précède, le

BAD ORIGINAL

charbon activé a la propriété unique et la faculté d'être saturé de certains composés oxydants ou réducteurs et d'agir comme réactifs solides comme les saveurs elles-mêmes. Cette propriété peut être mise à profit pour les buts de l'invention, en utilisant du charbon activé pour absorber une substance nuisible d'une matière alimentaire ou d'une boisson et ainsi déplacer le potentiel redox vers une valeur optimale. On peut par exemple prévoir un mélange spécifique de charbon activé, de charbon à petits pores et de charbon à gros pores, dans l'espace vide d'un récipient de stockage, le charbon à petits pores agissant pour absorber les odeurs, tandis que le charbon à gros pores peut être utilisé pour véhiculer des huiles aromatiques. On peut également mélanger du charbon activé avec un extrait d'un produit alimentaire ou d'une boisson ou l'en saturer, auquel cas il aurait la faculté de simultanément absorber des substances nuisibles et de renforcer physiquement la saveur et l'arome.

L'action sur le potentiel redox et l'accélération du processus pour obtenir un potentiel redox souhaitable peuvent découler de l'utilisation d'autres substances telles que des préparations et des extraits de la variété des bois. On peut par exemple accélérer le vieillissement d'un vin en utilisant une préparation ou un extrait de chêne blanc dans le récipient de stockage.

Les substances qui peuvent être utilisées pour agir sur le potentiel redox d'une matière alimentaire ou d'une boisson peuvent être incorporées dans du papier, dans des matières plastiques, dans des métaux et dans des fibres, qui peuvent être à leur tour transformées en récipients, en revêtements pour les récipients ou pour les capsules de fermeture. Les substances elles-mêmes peuvent être utilisées, si c'est réalisable, pour fabriquer des récipients et des revêtements pour les récipients et les fermetures.

Dans les exemples suivants se trouvent décrites des formes de réalisation préférées dans le but d'illustrer l'invention. Toutefois il va de soi que ces exemples n'ont aucun caractère limitatif.

EXEMPLE 1

On constate qu'un vin blanc est vert et nouveau lorsque la valeur de son rH est de 20,2. Il a été observé qu'au cours du stockage cette valeur tombait à 10,3. Dans le but de contrecarrer ceci, on insère dans la capsule d'une bouteille transparente un revêtement imprégné de cuivre. La bouteille transparente est

BAD ORIGINAL

ensuite exposée à l'action d'une intense lumière du soleil pendant une demi heure, en même temps qu'un témoin. Alors qu'on observe dans le témoin une chute considérable du potentiel redox, on ne constate aucune chute importante dans la bouteille capsulée avec du cuivre.

EXEMPLE 2

On bouche une série de bouteilles, renfermant du vin, avec des fermetures garnies de cuivre, d'étain, de fer, de zinc métalliques, avec du charbon activé comprimé, avec du charbon sulfoné, avec un échangeur d'anions imprégné de fer avec du fer ferrique complexé, avec un échangeur d'anions avec des ions cupriques complexés, avec de l'argent finement dispersé dans du polyéthylène de faible densité, avec de l'argent grossièrement broyé maintenu dans de la bentonite cuite, et avec de l'argent mélangé avec un aluminosilicate synthétique.

Les bouteilles expérimentales ont été conservées pendant deux semaines à 60°C dans l'obscurité et on a relevé leur potentiel redox. Les résultats obtenus révèlent que les différents revêtements ont des activités différentes.

EXEMPLE 3

On utilise dans cet exemple deux bouteilles de vin de Sauternes de Californie. L'une d'elles est bouchée avec du liège comme d'habitude, et l'autre est fermée avec une fermeture en aluminium pourvue d'une garniture renfermant un échangeur d'anions avec de l'ion Fe^{3+} complexé.

Les deux bouteilles sont exposées à un rayonnement ultraviolet à la même intensité et pendant la même durée. Les deux bouteilles sont faites de verre dit "flint glass" (verre au plomb). On dose SH et SO_2 dans leur contenu, et on constate que la bouteille renfermant de l'échangeur d'électrons donne des teneurs en SH plus faibles et des teneurs en SO_2 plus élevées que celle qui est bouchée avec du liège.

EXEMPLE 4

Une bouteille renfermant du vin blanc sans addition d'anhydride sulfureux a été conservée par addition de pyrocarbonate de diéthyle et fermée avec une capsule garnie d'un échangeur d'anions sous la forme SO_2 . On utilise conjointement une bouteille témoin sans échangeur d'ions. Les deux bouteilles sont placées sur une étagère ouverte et exposées pendant deux mois à l'action de la lumière fluorescente. La lecture du colorimètre Lovibond pour le

BAD ORIGINAL

témoin est de 1,4 et la lecture pour le vin provenant de la bouteille protégée par un échangeur d'ions est de 1,0. La dégustation du vin ne révèle aucune présence de SO_2 dans le produit protégé, et l'analyse des deux produits indique qu'ils renferment
5 moins de 10 millionièmes de SO_2 libre.

EXEMPLE 5

On recommence comme dans l'exemple 4 avec du jus de raisins obtenu en pressant des raisins sans pépins de Thompson et on obtient des résultats similaires.

10

EXEMPLE 6

On déprotéine du jus de pommes obtenu par pression de pommes de Jonathan, en les traitant avec une suspension de bentonite, puis on le stérilise en lui ajoutant du pyrocarbonate de diéthyle. On en met en bouteille un demi-litre en la ferment avec un
15 revêtement d'échangeurs d'anions sous la forme SO_2 , un demi-litre avec une capsule pourvue d'un échangeur d'électrons (Duolite S-10 avec un ion cuprique complexé) sous forme réduite, et on en met en bouteille un demi-litre avec une fermeture classique. L'examen du produit deux mois plus tard révèle que les deux premiers
20 échantillons ont les mêmes qualités de goût et de saveur et que le témoin a un goût éventé. Les lectures de la couleur d'après l'échelle Lovibond sont respectivement de 1,5, 1,8 et 2,2.

EXEMPLE 7

On ouvre une boîte de choucroute et on la réemballe dans un
25 pot de Mason, à la partie supérieure de laquelle on fixe un comprimé de charbon activé, de 3 mm d'épaisseur et de 30 mm de diamètre. On pasteurise le pot et on le conserve pendant une semaine sur une étagère. Quand on ouvre ce pot, on constate qu'il n'y a pas trace de l'odeur désagréable que l'on trouve normalement en
30 ouvrant une boîte du produit.

EXEMPLE 8

On assemble un appareil pour reproduire la technique industrielle pour stratifier par extrusion du polyéthylène sur de la cellulose régénérée dite "Cellophane", pour fabriquer la composition désignée sous le nom commercial de "Polycel". On saupoudre la
35 couche de "Cellophane" de charbon activé pulvérisé, saturée d'extrait de café grillé et moulu, et on applique par extrusion sur cette surface une couche de polyéthylène poreux, ce qui procure une surface réactive pour les gaz pénétrant depuis l'intérieur.
40 On conserve du café dans un emballage fait en "Polycel" et dans

BAD ORIGINAL

un autre emballage fait avec du "Polycel" modifié. Au bout de six mois de stockage, le café de l'emballage en "Polycel" modifié est nettement supérieur, du point de vue de la saveur et de l'arôme, au café conservé dans l'emballage en "Polycel".

5

EXEMPLE 9

On prépare une pellicule complexe de "Polycel" comme dans l'exemple 8, avec cette différence qu'on insère à la place du charbon activé une préparation de bois de chêne blanc du Tennessee. On introduit un échantillon de vin non vieilli dans une bouteille dont le doublage est fait de matière plastique au chêne. On constate que ce vin est dans tous les cas supérieur à un vin placé dans un emballage en "Polycel" ordinaire et qu'il équivaut à un vin de trois ans, vieilli en tonneau.

10

EXEMPLE 10

15

Comme dans l'exemple 9, avec cette différence qu'on remplace la préparation pulvérisée de bois de chêne blanc du Tennessee par de l'extrait pulvérisé de bois de chêne blanc.

Il est bien entendu que l'on peut apporter à l'invention diverses modifications sans s'écarter ni de l'esprit ni du domaine de celle-ci.

20

REVENDICATIONS

1. Procédé de conservation et de stabilisation de la saveur et de l'arôme des aliments et des boissons, caractérisé par le fait qu'on conserve ces aliments ou ces boissons en présence d'un stabilisant du potentiel redox, de telle sorte que ce potentiel reste sensiblement inchangé au cours du stockage.
2. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel le stabilisant est un métal, du charbon activé ou une résine échangeuse d'ions.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le stabilisant est du charbon activé saturé d'un extrait des aliments ou des boissons.
4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le stabilisant est une préparation ou un extrait de bois.
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel cette préparation ou cet extrait proviennent du chêne blanc.
6. Un récipient pour stocker des produits alimentaires ou des boissons, tout en conservant et en stabilisant leur saveur et leur arôme, constitué par un récipient dans lequel se trouve un stabilisant du potentiel redox pour le produit alimentaire ou la boisson qui doivent y être stockés.
7. Un récipient selon la revendication 6, pourvu d'un dispositif de fermeture et d'une garniture ranfermant le stabilisant du potentiel redox, placé dans ce dispositif de fermeture.
8. Un récipient selon la revendication 6, dans lequel les stabilisants sont des métaux, du charbon activé ou des résines échangeuses d'ions.
9. Un récipient selon la revendication 6, dans lequel le stabilisant est du charbon activé saturé d'une essence du produit alimentaire à stocker.
10. Récipient selon la revendication 6, dans lequel les métaux permettant de compenser l'effet nuisible de la lumière du soleil ou d'autres radiations sur le produit alimentaire ou sur la boisson.
11. Récipient selon la revendication 6, comprenant un espace vide dans ce récipient, au-dessus du produit alimentaire ou de la boisson, ce produit étant disposé dans l'espace vide.
12. Récipient selon la revendication 6, comprenant un espace vide au-dessus du produit alimentaire ou de la boisson, ce produit étant constitué par du charbon activé disposé dans cet espace

vide.

13. Récipient selon la revendication 12, dans lequel le charbon activé est saturé d'un extrait du produit alimentaire ou de la boisson.

5 14. Procédé pour conserver la saveur et l'arome dans un produit alimentaire ou dans une boisson, qui nécessitent un gaz pour leur conférer des propriétés organoleptiques souhaitables, caractérisé par le fait qu'on conserve ce produit alimentaire ou cette boisson dans un récipient qui est sélectivement perméable
10 à ce gaz.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel ce gaz est de l'oxygène et le récipient est au moins partiellement fait en polyéthylène perméable à l'oxygène.

16. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le gaz
15 est de l'hydrogène et le récipient est au moins partiellement fait en verre imperméable à l'hydrogène.